



(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93420312.6**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C04B 35/52**

(22) Date de dépôt : **22.07.93**

(30) Priorité : **23.07.92 FR 9209331**

(43) Date de publication de la demande :  
**02.02.94 Bulletin 94/05**

(84) Etats contractants désignés :  
**DE FR GB**

(71) Demandeur : **LE CARBONE LORRAINE**  
Tour Manhattan - La Défense 2, 5-6, place de  
l'Iris,  
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur : **Bommier, Christophe**  
**84 Boulevard Pasteur**  
**F-75015 Paris (FR)**  
Inventeur : **Chaire, Jean-Louis**  
**66, rue Aristide Briand**  
**F-92300 Levallois-Perret (FR)**

(74) Mandataire : **Séraphin, Léon**  
**PECHINEY 28, rue de Bonnel**  
**F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)**

(54) **Matériau de friction en composite carbone-carbone à porosité divisée.**

(57) Le matériau en composite carbone-carbone comprend un substrat fibreux à base de fibres de carbone servant de renfort et une matrice en carbone comprenant du pyrocarbone, et est caractérisé en ce que,

a) ledit substrat fibreux présente une texture grossière

b) ladite matrice comprend des couches carbonées d'enrobage dudit substrat fibreux en pyrocarbone et une structure cellulaire carbonée.

Le procédé comprend une étape de formation d'une structure cellulaire carbonée.

Application à la fabrication de matériau de friction.

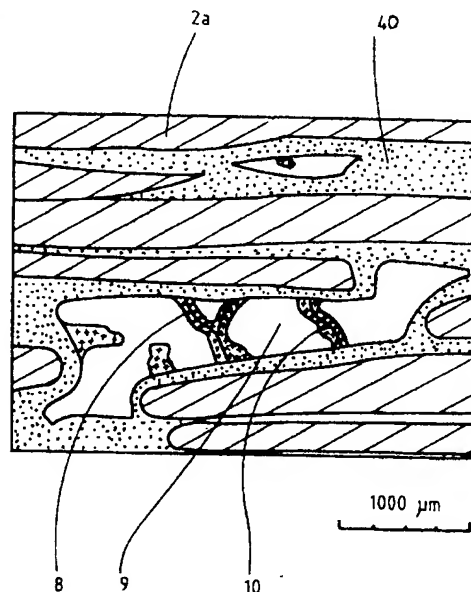


FIG 3

## DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine des matériaux de friction en composite carbone-carbone (C-C en abrégé).

## 5 ART ANTERIEUR

Il existe déjà de très nombreuses sortes de matériaux composites C-C utilisés comme matériaux de friction, qui se distinguent les uns des autres soit par la matrice, soit par le substrat servant de renfort fibreux, soit par les deux.

10 D'une manière générale, le renfort fibreux peut se caractériser par de très nombreux paramètres, tels que par exemple, le type de fibre (origine de la fibre ex-PAN, ex-brai, à l'état préoxydé/carbonisé/graphitisé), tous les paramètres physiques relatifs aux fibres individuelles (longueur, diamètre,...), aux groupements de fibres individuelles en mèches (nombre de fibres individuelles par mèche), relatifs à l'arrangement des fibres individuelles ou des mèches sous forme de substrat tissé ou non-tissé, à l'arrangement des nappes de substrat  
15 tissé ou non-tissé, aux moyens de solidariser les nappes entre elles, tels que l'aiguilletage, etc....

La matrice carbonée, qui lie entre elles les fibres ou les mèches de carbone, est généralement obtenue par dépôt de carbone dans le substrat à l'état typiquement comprimé, soit par dépôt de pyrocarbone par DCPV (dépôt chimique en phase vapeur), par imprégnation de brai ou de résine et carbonisation, ou par une combinaison de ces deux méthodes.

20 Selon la nature du substrat fibreux, on obtiendra un composite C-C à texture variable.

On utilise les termes "texture fine" ou "texture grossière" pour décrire respectivement :

- des composites C-C obtenus à partir d'un substrat fibreux comprimé, constitué par un mat de fibres individuelles, un feutre, avec une répartition homogène de fibres individuelles éventuellement coupées à faible longueur (< 0,5 mm). Dans ce cas, le substrat est si finement réparti qu'il n'y a pratiquement pas  
25 d'élément de volume cubique de dimensions supérieures ou égales à 100 µm.100µm.100µm ne contenant pas de fibre de carbone, que ce soit à l'intérieur du substrat à l'état comprimé ou dans le composite final. Voir figure 1a.
- des composites C-C obtenus à partir d'un substrat fibreux comprimé, constitué par des tissus de mèches de fibres de carbone, des répartitions aléatoires de segments de mèches (mèches coupées de longueur  
30 > 0,5 mm), chaque mèche renfermant au moins un millier de fibres individuelles. Dans ce cas, le substrat est réparti relativement grossièrement, de sorte qu'il y a beaucoup d'éléments de volume cubique de dimensions supérieures ou égales à 100 µm.100µm.100µm ne contenant pas de fibre de carbone, que ce soit à l'intérieur du substrat à l'état comprimé ou dans le composite final. Voir figure 1b.

L'homme du métier connaît déjà l'influence de la nature de la matrice sur les propriétés des composites  
35 C-C utilisés comme matériau de friction.

D'une manière générale, si l'on compare une densification de substrat par DCPV (formation de pyrocarbone, le plus souvent laminaire rugueux) ou par imprégnation avec une résine à taux de carbone élevé, on obtient, dans le cas de densification par DCPV, un dépôt de pyrocarbone sur les fibres, pyrocarbone très orienté, donc très graphitisable, conduisant à un composite C-C relativement conducteur de la chaleur, même en  
40 l'absence de traitement de graphitisation. Voir figure 1c.

Par contre, par imprégnation de résine suivie d'une carbonisation, on obtient un dépôt de carbone très désorienté, peu graphitisable, à répartition spatiale totalement différente de celle obtenue par DCPV, comme cela apparaît sur la figure 1d. Les composites C-C ainsi obtenus sont mauvais conducteurs de la chaleur, même après graphitisation, car ils contiennent des particules de carbone dur peu graphitisable, bien liées au substrat  
45 fibreux, ce qui leur confère une bonne résistance à l'usure si on les fait frotter contre eux-mêmes.

Par ailleurs, l'utilisation de composites C-C comme matériau de friction implique, comme cela est connu de l'homme du métier, que le composite C-C possède les propriétés suivantes, par ordre d'importance :

- bonnes propriétés mécaniques, et en particulier, une bonne résistance au choc, le disque de frein étant un organe mécanique qui transmet un couple de freinage important - couple qui naît très brutalement  
50 en début de freinage.
- propriétés de friction satisfaisantes, en particulier, une grande stabilité du coefficient de friction au cours d'un même coup de frein.
- et bonne résistance à l'usure (il s'agit le plus souvent là d'un avantage économique).

## 55 PROBLEME POSE

La demanderesse a observé que la mise au point d'un matériau de friction en composite C-C se heurtait à des influences contradictoires des facteurs opératoires, de sorte qu'il est difficile sinon impossible d'obtenir

simultanément l'ensemble des propriétés souhaitées pour un matériau de friction.

Ainsi, en ce qui concerne l'influence de la texture du composite C-C, les propriétés mécaniques, et en particulier la tenue au choc d'un composite à texture grossière est meilleure que celle d'un composite à texture fine, par contre, la vitesse d'usure est généralement plus faible avec une texture fine.

De même, en ce qui concerne la nature de la matrice carbonée, une matrice en pyrocarbone conduit à un coefficient de frottement généralement plus stable qu'une matrice obtenue par imprégnation d'une résine. Par contre, du moins dans des conditions de freinage non-oxydant (température < 600°C), un composite à matrice pyrocarbone s'use plus vite qu'une matrice obtenue par imprégnation de résine.

Quant aux matrices mixtes obtenues en densifiant le substrat fibreux par DCPV et imprégnation, elles n'ont pas conduit, avec les méthodes connues de fabrication, à un composite C-C aux propriétés de friction améliorées.

La demanderesse a donc poursuivi ses recherches pour mettre au point un matériau composite C-C particulièrement adapté comme matériau de friction.

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon l'invention, le matériau en composite carbone-carbone comprend un substrat fibreux à base de fibres de carbone servant de renfort et une matrice en carbone comprenant du pyrocarbone, et est caractérisé en ce que,

- a) ledit substrat fibreux présente une texture grossière à cavités de grande dimension,
- b) ladite matrice comprend des couches carbonées d'enrobage dudit substrat fibreux en pyrocarbone et une structure cellulaire carbonée divisant lesdites cavités de grande dimension, de manière à former des cavités à porosité ouverte et de petites dimensions.

La demanderesse a observé qu'il était essentiel, pour atteindre les objectifs de la présente demande :

- d'une part, de partir d'un substrat à texture grossière, afin de conférer au composite C-C final des performances mécaniques élevées, notamment une tenue au choc (résilience) élevée,
- d'autre part, de réaliser une première densification partielle par DCPV, de manière à lier mécaniquement le substrat fibreux, tout en laissant subsister des porosités ouvertes de grandes dimensions,
- enfin, de diviser ces porosités ouvertes de grandes dimensions en formant une structure cellulaire carbonée constituée par un support en matière carbonée revêtu de pyrocarbone, ce dernier point étant particulièrement important pour atteindre les objectifs de l'invention, et constituant un moyen essentiel de l'invention.

## DESCRIPTION DES FIGURES

Les figures 1a et 1b sont de schémas qui représentent respectivement un substrat à texture fine (1) constitué d'un enchevêtrement de fibres de carbone (1a), un substrat à texture grossière (2) (tissu de mèches (2a) de fibres de carbone) présentant des cavités (3) de grande dimension.

La figure 1c et 1c' représentent un composite C-C (5) obtenu par dépôt de pyrocarbone, la figure 1c' montrant que le dépôt de pyrocarbone se fait par dépôt de couches successives de pyrocarbone à la surface des fibres de carbone.

Les figures 1d et 1d' représentent un composite C-C (6) obtenu par imprégnation de résine et carbonisation. Dans ce cas, il se forme des particules de carbone "accrochées" aux fibres et réparties dans le substrat fibreux.

La figure 2 est un schéma correspondant à une photographie d'une coupe du composite (5) ayant servi à réaliser tous les essais selon l'invention et constitué d'un substrat à texture grossière formé de mèches (2a), recouvertes de couches de pyrocarbone (4). Sur cette coupe, on peut observer une cavité (3) de grande dimension, de longueur supérieure à 3 mm.

La figure 3 représente un composite C-C selon l'invention et est un schéma correspondant à une photographie d'une coupe du composite (5) après formation de ladite structure cellulaire qui conduit à la formation de cavités (9) de petites dimensions :

Le substrat de mèches (2a) est représenté hachuré, l'ensemble du pyrocarbone (40) formant les couches carbonées d'enrobage est représenté en pointillés, alors que les parois (8) de ladite structure cellulaire en pyrocarbone sont représentées par des croix. Ces parois ont une partie centrale (coeur), représenté par un trait continu (10) correspondant au support initial constitué de particules carbonées plus ou moins liées sur lequel est déposé le pyrocarbone.

## DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Selon l'invention, les parois (8) de ladite structure cellulaire comprennent, à coeur, un matériau carboné non-orienté, et, en surface, un matériau orienté de type pyrocarbone qui est raccordé aux dites couches d'enrobage (40).

La figure 3 illustre bien la structure des parois selon l'invention : le coeur (10) en matériau carboné non-orienté représente, en pourcentage pondéral ou volumique, une faible partie de la paroi (8) constituée pour l'essentiel par du pyrocarbone.

Pour la clarté, on a représenté, sur la figure 3, de manière distincte le pyrocarbone (40) (en pointillés) enrobant le substrat à texture grossière (2a) et le pyrocarbone des parois (8) (avec des croix), mais en fait, il n'y a bien sûr aucune discontinuité entre les couches de pyrocarbone formant les parois et les couches superficielles de pyrocarbone qui enrobent le substrat à texture grossière, comme cela apparaît si l'on se réfère au procédé de fabrication :

Schématiquement, et comme cela sera décrit dans la suite plus complètement, le pyrocarbone (40) enrobant le substrat à texture grossière selon l'invention est déposé en deux fois, une première fois lors d'une densification initiale dudit substrat fibreux (référence (4) pour ce pyrocarbone), une seconde fois, après formation dudit matériau carboné non-orienté (10) lors de la formation de ladite structure cellulaire. On comprend donc que le pyrocarbone formant lesdites parois (8) soit, avec le procédé de l'invention, nécessairement raccordé au pyrocarbone enrobant ledit substrat fibreux.

Selon l'invention, ledit matériau, à coeur, non-orienté résulte de la carbonisation d'une résine riche en carbone, ou d'un brai, ou d'un hydrocarbure lourd, ou d'une matière filmogène.

Le matériau composite C-C selon l'invention, avec sa dite structure cellulaire, présente la composition (% volumique) suivante :

- substrat fibreux	:	entre 20 et 40 % vol.
- enrobage de pyrocarbone (40)	:	40 60
- structure cellulaire carbonée	:	5 20
- porosité résiduelle	:	5 15

Selon l'invention, ledit substrat fibreux (2a) à texture grossière est constitué de mèches de fibres de carbone contenant plus de 1000 filaments, sous forme soit de tissus, soit de mèches coupées à longueur supérieure à 3 mm et réparties aléatoirement, les intersections de mèches ou leur empilement conduisant à des porosités de section au moins égale à  $10^{-1}$  mm<sup>2</sup>.

Les couches d'enrobage (40) en pyrocarbone ont une épaisseur comprise entre 50 et 100 µm.

Les parois carbonées transversales qui forment ladite structure cellulaire, et qui divisent les dites cavités de grande dimension, ont une épaisseur comprise entre 10 et 60 µm et conduisent à la formation de cavités de petite dimension qui présentent, en coupe, une section moyenne comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mm<sup>2</sup>.

Selon les conditions d'utilisation en freinage, le matériau selon l'invention sera ou non graphitisé.

Un autre objet de l'invention est un procédé de fabrication d'un matériau composite carbone-carbone (C-C) par densification d'un substrat fibreux de fibres de carbone ou précurseur de fibres de carbone, comprenant une étape de densification par formation de carbone pyrolytique, et caractérisé en ce que :

a) on choisit un substrat fibreux à texture grossière, et on le comprime de manière à obtenir un taux volumique de substrat compris entre 20 et 40 %,

b) on densifie partiellement par dépôt de pyrocarbone sur ledit substrat fibreux à texture grossière de manière à former des couches de pyrocarbone enrobant le substrat fibreux et à assurer ainsi une forte cohésion du substrat fibreux, et à former un composite C-C à taux volumique de pyrocarbone compris entre 40 et 60% et comprenant des cavités oblongues de grandes dimensions, à porosité ouverte.

c) on forme une structure cellulaire par une première imprégnation du matériau obtenu en b) par une solution diluée d'une matière choisie parmi le groupe formé par une résine riche en carbone, un brai, un hydrocarbure lourd, ou une matière filmogène, puis, après polymérisation et/ou carbonisation de ladite matière, par un dépôt de pyrocarbone assurant la liaison avec lesdites couches de pyrocarbone, avec un taux volumique compris entre 5 et 20 %, de manière à subdiviser lesdites cavités de grande dimension et à obtenir un composite C-C rigide ayant des cavités de petites dimensions, et à porosité ouverte comprise entre 5 et 15 % (v).

A l'étape c) du procédé, on forme le coeur de ladite structure cellulaire par imprégnation du composite C-

C obtenu à l'étape b) avec une solution liquide diluée, de préférence aqueuse, d'une matière apte à former, après élimination des éléments volatils de ladite solution liquide et carbonisation, des arrangements de matière, typiquement bidimensionnels, analogues à une paroi d'épaisseur faible, épaisseur typiquement inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

La matière utilisée à l'étape c) est choisie parmi les matières polymériques organiques, d'origine naturelle ou synthétique, de préférence solubles dans l'eau.

Comme déjà indiqué, on forme à l'étape c) du procédé une structure cellulaire dont les parois sont constituées pour l'essentiel par du pyrocarbone et d'épaisseur comprise entre 10 et 60  $\mu\text{m}$ , parois qui se raccordent solidairement aux couches de pyrocarbone enrobant le substrat fibreux.

Selon les applications, en particulier lorsque les conditions de freinage élèvent la température des matériaux de friction au-delà de 600°C pendant un temps relativement long, on peut soumettre ledit composite C-C obtenu à l'étape c) du procédé à un traitement de graphitisation.

## EXEMPLES

On a décrit 3 essais comparatifs. Les essais 1 et 2 ont été réalisés selon l'art antérieur et l'essai 3 selon l'invention. Tous les essais 1 à 3 ont été réalisés à partir d'un même matériau composite C-C de base obtenu de la manière suivante :

- on a fabriqué un substrat fibreux en coupant des mèches, constituées de 3000 filaments de fibre de carbone ex-PAN, à une longueur de 40 mm, de manière à obtenir une répartition aléatoire de mèches principalement orientées dans des plans horizontaux, puis en comprimant les mèches coupées de manière à atteindre un taux volumique de fibres de 30 %.

A ce stade, le substrat fibreux est caractérisé par des porosités très grossières (présence de cavités de grande dimension dépassant 0,1 mm<sup>2</sup> de section).

- on a densifié partiellement le substrat fibreux ainsi préparé (maintenu comprimé) par dépôt de pyrocarbone jusqu'à obtention d'un matériau de densité 1,65. Ceci correspond en pratique à un dépôt autour des mèches d'une épaisseur de pyrocarbone de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . Cette épaisseur est petite si on la compare aux dimensions des cavités de grande dimension, cavités oblongues, typiquement de 1 mm de longueur ou plus pour 0,2 mm de largeur, de sorte que la taille des cavités de grande dimension présentes dans le substrat n'est pas substantiellement diminuée par la densification partielle.

On a ainsi obtenu le composite C-C de base ayant servi aux essais 1 à 3.

### EXEMPLE 1

On a poursuivi la densification du composite C-C de base par dépôt de pyrocarbone supplémentaire pour obtenir une densité de 1,75.

On a obtenu un composite C-C (essai 1) analogue au composite C-C de base, avec seulement des couches d'enrobage de pyrocarbone un peu plus épaisses.

Le matériau obtenu, de densité 1,75, a, en dernier lieu, subi un traitement thermique à 2400°C.

### EXEMPLE 2

On a imprégné le composite C-C de base avec un brai puis on a carbonisé l'ensemble.

On a obtenu un composite C-C de densité de 1,75 (essai 2) et on a observé que les cavités initiales de grande dimension contenaient de grosses particules de carbone dur, sans liaison avec les couches d'enrobage en pyrocarbone.

Comme pour le matériau de l'exemple 1, un traitement thermique final à 2400°C a été réalisé sur le matériau.

### EXEMPLE 3

On a imprégné le composite C-C de base avec une solution aqueuse diluée de résine phénolique à 10% en poids.

Après évaporation de l'eau, polymérisation à la température ambiante et carbonisation, on a obtenu un composite C-C dans lequel les cavités initiales de grande dimension contenaient de petites particules carbonées plus ou moins liées entre elles selon un arrangement à caractère bidimensionnel (10) (cœur de la structure cellulaire) qui divisait lesdites cavités initiales de grande dimension.

On a effectué ensuite un deuxième dépôt de carbone (pyrocarbone) par voie gazeuse sur l'ensemble des surfaces accessibles, y compris donc sur ledit arrangement à caractère bidimensionnel (cœur), de manière à for-

mer une structure cellulaire, à parois (8) (coeur revêtu de pyrocarbone) liées aux parois des cavités initiales de grande dimensions.

Typiquement, les parois de la structure cellulaire ont une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  (grande majorité de pyrocarbone) et sont parfaitement raccordées aux couches de pyrocarbone qui recouvrent les mèches, de sorte que la porosité grossière du composite C-C d'origine a été remplacée par une porosité fine (cellulaire) mais toujours ouverte.

On obtient ainsi un composite C-C "cloisonné", ayant une densité de 1,75 (essai 3).

Comme pour les exemples 1 et 2, le matériau obtenu a subi un traitement thermique final à 2400°C.

## CARACTERISATION DES COMPOSITES C-C PREPARES

Des disques de frein (diamètre 120/100 mm) ont été fabriqués à partir de chaque composite C-C des exemples 1 à 3.

Conditions d'essai :

2 disques (même composite C-C) frottant l'un contre l'autre sont utilisés pour arrêter un volant d'inertie (3,5 kg.m<sup>2</sup>) sous différentes conditions de vitesse et de pression à l'interface des deux disques (simulation de freinage) :

conditions	nombre d'arrêts	vitesse initiale	pression
a	100	1300 t/mn	0,6 MPa
b	100	3000 t/mn	0,8 MPa
c	100	3500 t/mn	0,8 MPa
d	20	4000 t/mn	1,5 MPa
e	5	4500 t/mn	2,1 MPa

On a mesuré l'usure moyenne par face de disque et par arrêt. Les valeurs d'usure sont données sans unité : on donne arbitrairement la valeur d'usure 1 au disque de frein de l'essai 1 avec la condition d'essai "a", les autres valeurs d'usure étant proportionnelles.

Conditions		N° d'essai	
	1	2	3
a	1	0,5	0,2
b	1,15	4	0,4
c	1,3	20	0,6
d	5	-	3
e	10	-	5

Ainsi, si l'on privilégie la recherche de faibles usures dans des conditions d'arrêt de faible énergie, qui sont de très loin les conditions les plus fréquentes rencontrées en service sur les avions, les freins selon l'invention (essai 3) sont très performants.

On peut noter que le frein de l'essai 2 présente un très bon comportement à l'usure à basse énergie, mais ces performances chutent très fortement et de manière rédhibitoire dès que l'énergie mise en jeu au freinage augmente (c'est à dire vers des niveaux d'énergie moins fréquents, mais non exceptionnels).

Selon une hypothèse avancée par la demanderesse, les très mauvaises performances des freins de l'essai 2 sur le plan de l'usure seraient à attribuer à la présence de grosses particules de carbone dur dans les cavités de grande dimension.

On voit, par opposition, l'avantage décisif que constitue la division des porosités grossières (cavités de grandes dimensions) conduisant à une porosité divisée par des parois, élément essentiel de l'invention qui la distingue de l'art antérieur.

En conclusion, ces essais montrent que l'invention combine les avantages des freins des essais 1 et 2 de

l'art antérieur et permet d'obtenir de faibles usures à la fois dans le domaine des basses et hautes énergies de freinage, alors que l'art antérieur ne permettait que l'un ou l'autre.

En ce qui concerne les caractéristiques mécaniques, on a mesuré la résilience (mesure au mouton de Charpy) des matériaux composite C-C obtenus aux exemples 1 à 3. On a obtenu des valeurs voisines de résilience comprises entre 13 et 25 kJ/m<sup>2</sup>.

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs obtenues avec des essais réalisés comparativement aux essais 1 à 3, mais dans lesquels on a remplacé le substrat fibreux à texture grossière par un substrat fibreux à texture fine (mat de fibres individuelles). On a obtenu avec un substrat à texture fine des valeurs de résilience comprises entre 1 et 3 kJ/m<sup>2</sup>, soit des valeurs typiquement 10 fois inférieures à celles obtenues avec un substrat à texture grossière.

En ce qui concerne la stabilité du coefficient de frottement durant le freinage, on a observé typiquement, avec le matériau composite C-C de l'exemple 3 selon l'invention, d'une part un rapport de 1,3 à 1,5 entre le coefficient maximum et le coefficient moyen, au cours d'un même freinage, et d'autre part, une variation du coefficient moyen de frottement d'un facteur 1,8 entre les conditions "a" et "e".

Par contre, avec les matériaux des essais 1 et 2, selon l'art antérieur, on a observé un rapport de 1,5 entre le coefficient maximum et le coefficient moyen, au cours d'un même freinage, mais une variation considérable (x 2,3) entre les conditions "a" et "e".

On a aussi réalisé des essais comparatifs aux essais 1 à 3, mais sans traitement thermique au-delà de 1600°C. Dans ce cas, on a noté, dans des conditions de freinage à faible énergie, une stabilité plus grande du coefficient de frottement dans le cas des matériaux de friction selon l'invention. Par contre, lorsqu'ils sont utilisés dans des conditions de freinage à haute énergie, tous ces matériaux (essais 1 à 3 mais non traités thermiquement) présentent de très fortes usures.

En conclusion, par comparaison avec l'art antérieur, les freins obtenus selon l'invention offrent une bonne résistance à l'usure dans une gamme très large d'énergie, avec des écarts de coefficient de frottement faibles entre conditions de freinage à haute et basse énergie et avec une bonne stabilité de couple au cours d'un même freinage, ensemble de performances qui n'était pas accessible avec les produits et procédés de l'art antérieur.

#### AVANTAGES DE L'INVENTION

Outre les avantages liés à la performance des matériaux de friction en composite C-C selon l'invention, avantages mentionnés précédemment, l'invention présente aussi des avantages sur le plan du procédé de fabrication.

En effet, d'une part il est particulièrement avantageux de pouvoir fabriquer un matériau de friction uniquement en utilisant un substrat à texture grossière, car la densification partielle initiale par dépôt de pyrocarbone sur un substrat à texture grossière est particulièrement économique, l'accessibilité au coeur du substrat étant très bonne (existence de cavités de grande dimension) et autorisant des vitesses de dépôt de pyrocarbone élevées sans risque de croûtage des surfaces et création de gradients de densité très importants entre la surface et le coeur du matériau.

D'autre part, la préexistence d'un support divisé (10) (coeur), lors du second dépôt de pyrocarbone destiné à former les parois de ladite structure cellulaire, assure une surface spécifique très grande favorisant une prise de masse rapide (formation de pyrocarbone), typiquement 2 fois plus rapide qu'en l'absence de support divisé (10) formant ledit coeur.

#### Revendications

1 - Matériau en composite carbone-carbone comprenant un substrat fibreux à base de fibres de carbone servant de renfort et une matrice en carbone comprenant du pyrocarbone, caractérisé en ce que,

a) ledit substrat fibreux présente une texture grossière à cavités de grande dimension,

b) ladite matrice comprend des couches carbonées d'enrobage dudit substrat fibreux en pyrocarbone et une structure cellulaire carbonée divisant lesdites cavités de grande dimension, de manière à former des cavités à porosité ouverte et de petites dimensions.

2 - Matériau selon la revendication 1 dans lequel les parois de ladite structure cellulaire comprennent, à coeur, un matériau carboné non-orienté, et, en surface, un matériau orienté de type pyrocarbone qui est raccordé aux dites couches d'enrobage.

3 - Matériau selon la revendication 2 dans lequel ledit matériau, à coeur, non-orienté résulte de la carbonisation d'une résine riche en carbone, ou d'un brai, ou d'un hydrocarbure lourd, ou d'une matière filmogène.

4 - Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 3 de composition (% volumique) telle que :

	- substrat fibreux	:	entre 20 et 40 % vol.
	- enrobage de pyrocarbone	:	40 60
5	- structure cellulaire carbonée	:	5 20
	- porosité résiduelle	:	5 15

5 - Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit substrat fibreux à texture grossière est constitué de mèches de fibres de carbone contenant plus de 1000 filaments, sous forme soit de tissus, soit de mèches coupées à longueur supérieure à 3 mm et réparties aléatoirement, les intersections de mèches ou leur empilement conduisant à des porosités de section au moins égale à  $10^{-1}$  mm<sup>2</sup>.

6 - Matériau selon la revendication 5 dans lequel lesdites couches d'enrobage ont une épaisseur comprise entre 50 et 100 µm, et les parois de ladite structure cellulaire ont une épaisseur comprise entre 10 et 60 µm.

7 - Matériau selon la revendication 6 dans lequel ladite cavité de petite dimension présente, en coupe, une section moyenne comprise entre  $10^{-2}$  et  $10^{-1}$  mm<sup>2</sup>.

8 - Matériau selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel ladite matrice en carbone est graphitisée.

9 - Procédé de fabrication d'un matériau composite carbone-carbone (C-C) par densification d'un substrat fibreux de fibres de carbone ou précurseur de fibres de carbone, comprenant une étape de densification par formation de carbone pyrolytique (pyrocarbone), caractérisé en ce que :

- a) on choisit un substrat fibreux à texture grossière, et on le comprime de manière à obtenir un taux volumique de substrat compris entre 20 et 40 %,
- b) on densifie partiellement par dépôt de pyrocarbone sur ledit substrat fibreux à texture grossière de manière à former des couches de pyrocarbone enrobant le substrat fibreux et à assurer ainsi une forte cohésion du substrat fibreux, et à former un composite C-C à taux volumique de pyrocarbone compris entre 40 et 60% et comprenant des cavités oblongues de grandes dimensions, à porosité ouverte.
- c) on forme une structure cellulaire par une première imprégnation du matériau obtenu en b) par une solution diluée d'une matière choisie parmi le groupe formé par une résine riche en carbone, un brai, un hydrocarbure lourd, ou une matière filmogène, imprégnation, puis, après polymérisation et/ou carbonisation de ladite matière, par un dépôt de pyrocarbone assurant la liaison avec lesdites couches de pyrocarbone, avec un taux volumique compris entre 5 et 20 %, de manière à subdiviser lesdites cavités de grande dimension et à obtenir un composite C-C rigide ayant des cavités de petites dimensions, et à porosité ouverte comprise entre 5 et 15 % (%v).

10 - Procédé selon la revendication 9 dans lequel on soumet ledit matériau composite C-C à un traitement de graphitisation.



FIG 1a

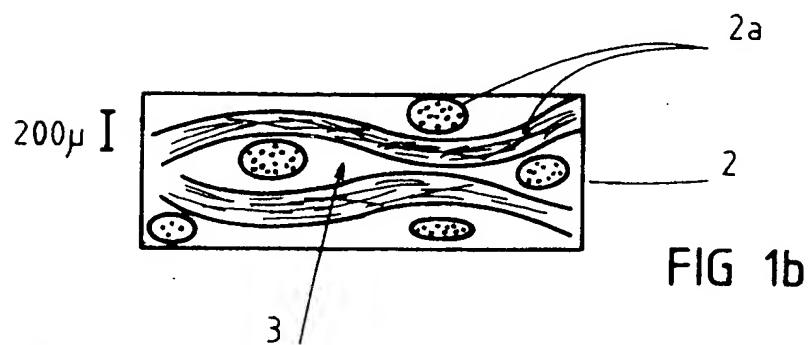
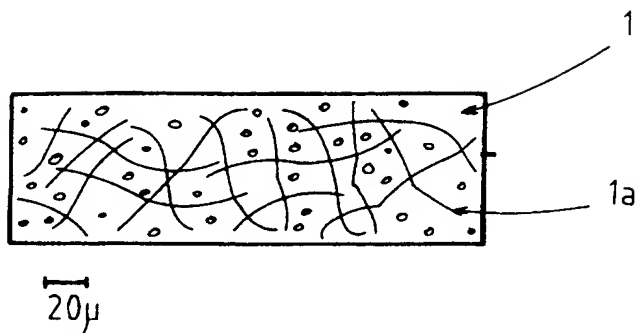


FIG 1b



FIG 1c

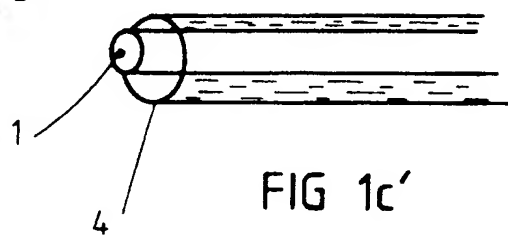


FIG 1c'

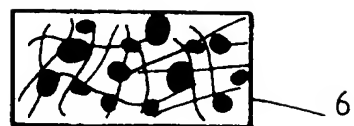


FIG 1d



FIG 1d'

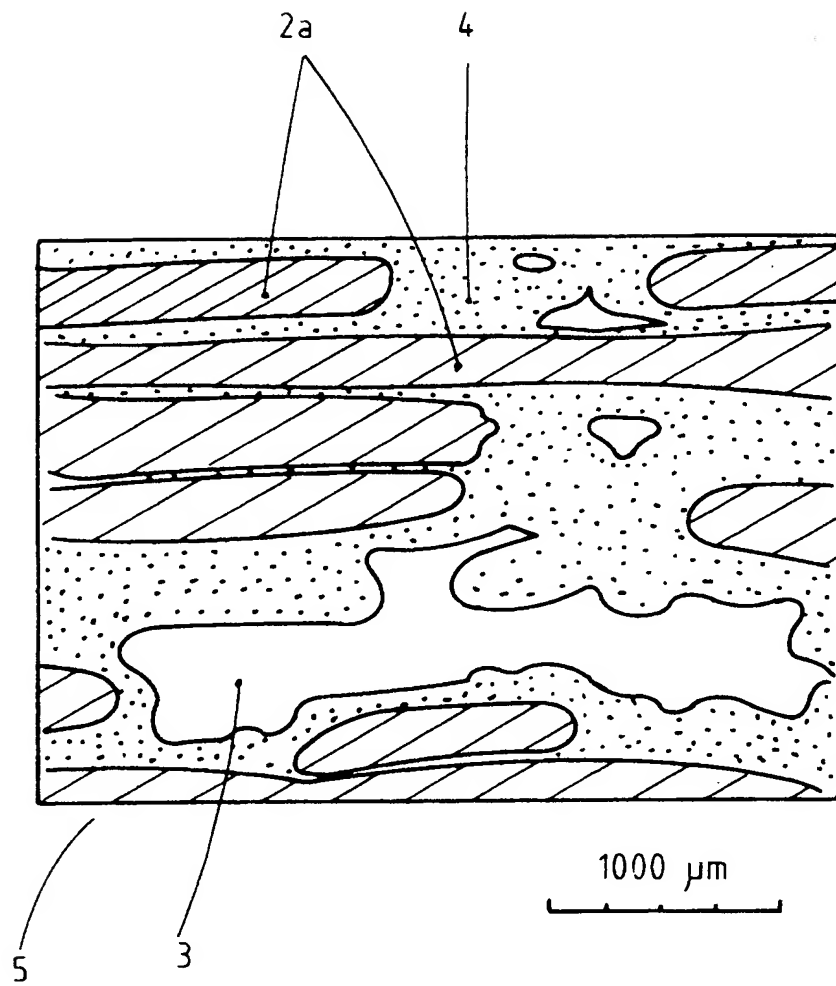


FIG 2

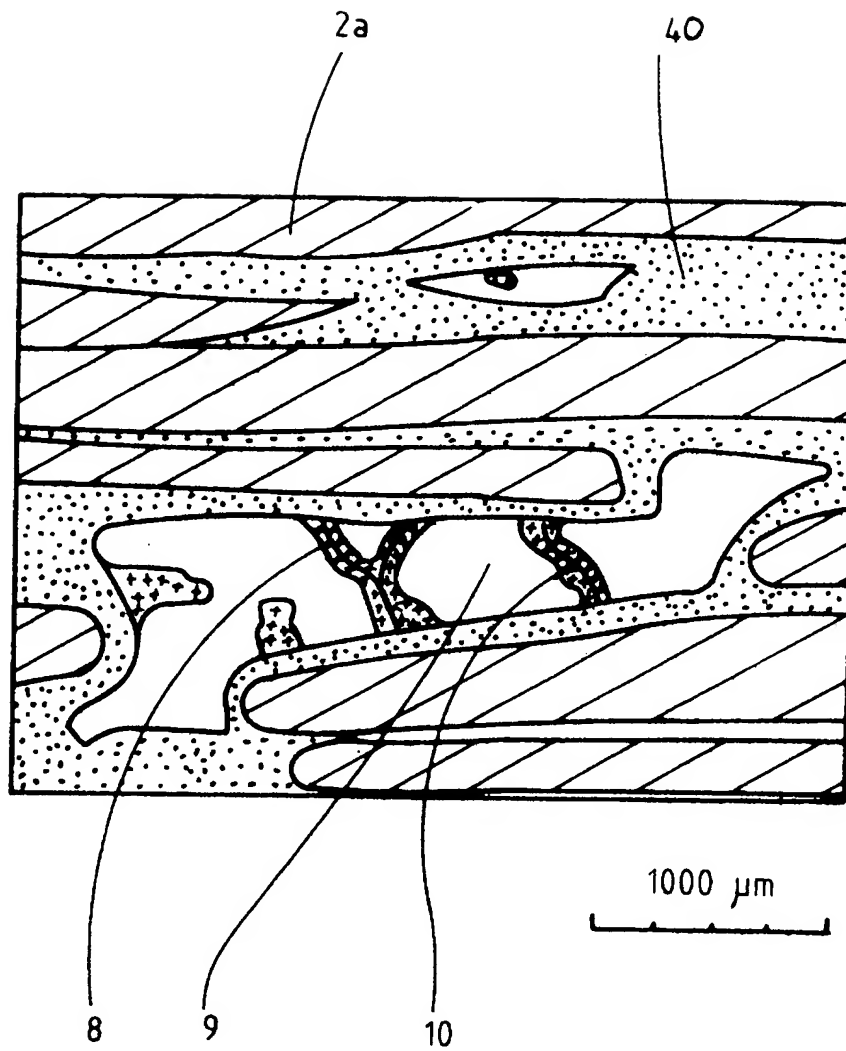


FIG 3



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 42 0312

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	FR-A-2 544 661 (SOCIETE EUROPEENNE DE PROPULSION) * revendications 1-5; page 2, ligne 1 - page 3, ligne 28; page 4, ligne 7 - page 5, ligne 5; exemple 1 *	1-3, 8-10	C 04 B 35/52
A	GB-A-2 004 855 (THE CARBORUNDUM CO.) * en entier *	9, 10	
A	FR-A-1 264 724 (UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY) * revendications; page 1, colonne 2, ligne 22 - page 2, colonne 1, ligne 19; page 2, colonne 2, ligne 1 - ligne 8 *	9	
A	---	1	
A	GB-A-1 163 979 (DUCOMMUN INC.) * revendications 1-6, 8-17, 19, 20; page 2, ligne 42 - ligne 51; page 3, ligne 42 - ligne 58; page 4, ligne 13 - ligne 17 *	9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 504 (C-653) 13 novembre 1989 & JP-A-12 03 267 (NIPPON OIL CO.) * résumé *	9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
A	DATABASE WPIL Week 9032, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-242217 & JP-A-2 167 859 (AKECHI CERAMICS KK) 28 juin 1990 * résumé *		C 04 B F 16 D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'établissement de la recherche 19-10-1993	Examineur RIGONDAUD B P A
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 150 01/92 (P04/92)

Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Page 2

Numéro de la demande

EP 93 42 0312

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
A	DATABASE WPIL Week 8836, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-252763 & JP-A-63 182 256 (NIPPON OIL KK) 27 juillet 1988 * résumé * -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-10-1993	Examinateur RIGONDAUD B P A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ZPO FORM 1503 01.92 (P0402)